

See English Equivalent US 4,189,545

SILICONE FOAM* PRODUCTION AND PREPARATION THEREOF

Publication number: JP54135865

Publication date: 1979-10-22

Inventor: FURANKU JIYOSEFU MODEITSUKU

Applicant: GEN ELECTRIC

Classification:

- International: C08J9/04; C08J9/02; C08L83/07; H01B3/46;
H01B7/295; C08J9/00; C08L83/00; H01B3/46;
H01B7/17; (IPC1-7): C08J9/12; H01B3/46

- European: C08J9/02; H01B3/46; H01B7/295

Application number: JP19790028310 19790313

Priority number(s): US19780886186 19780313

Also published as:



US4189545 (A1)

JP62169834 (A)

GB2016493 (A)

FR2419962 (A1)

DE2906214 (A1)

[Report a data error here](#)

Abstract not available for JP54135865

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑪公開特許公報(A)

昭54-135865

⑤Int. Cl.²
C 08 J 9/12 //
H 01 B 3/46識別記号 ⑥日本分類
25(5) H 501.2
62 C 622⑦内整理番号 ⑧公開 昭和54年(1979)10月22日
7365-4F
6574-5E
発明の数 3
審査請求 未請求

(全12頁)

⑨シリコーンホームと製法及び用法
 ⑩特 願 昭54-28310
 ⑪出 願 昭54(1979)3月13日
 優先権主張 ⑫1978年3月13日⑬米国(US)
 ⑭886186
 ⑮発明者 フランク・ジョセフ・モディック
 アメリカ合衆国ニューヨーク州

スコチア・リリアン・ドライブ
 6番
 ⑯出願人 ゼネラル・エレクトリック・カンパニー
 アメリカ合衆国12305ニューヨーク州スケネクタディ・リバーロード1番
 ⑰代理人 弁理士 生沼徳二 外1名

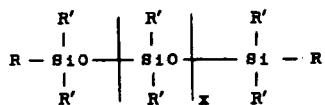
明細書

1. 発明の名称

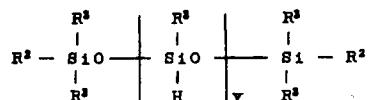
シリコーンホームと製法及び用法

2. 特許請求の範囲

1. (a) 式

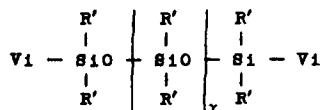


(式中、R及びR'は炭素原子数1～8のアルキル基、アリール基、ビニル基及び炭素原子数3～8のフルオロアルキル基からなる群より選ばれ、重合体中のビニル含有量は0.0002～3重量%であり、エは25℃の重合体粘度が100～1,000,000センチボイズとなるような値である)で表わされる基礎ビニル含有重合体100重量部、(b)充填剤0～200重量部、(c)水100～1,500ppm重量、(d)式



(式中、R'は水素、炭素原子数1～8のアルキル基、アリール基、及び炭素原子数3～8のフルオロアルキル基からなる群より選ばれ、R'は炭素原子数8までのアルキル基及びアリール基からなる群より選ばれ、水素含有量は0.3～1.6重量%であり、エは25℃の重合体粘度が5～100センチボイズとなるような値であり又水1モルあたりSiH少なくとも0.2モルが存在する)で表わされる水素化物重合体1～50重量部、及び(e)白金触媒1～250ppmを含んでなる燃焼抵抗物質として有用なシリコーンホーム組成物。

2. 基礎ビニル含有重合体が式



(R'はメチル、フェニル及び3,3-トリフルオロプロピルからなる群より選ばれる)で表わされ

る特許請求の範囲第1項記載の組成物。

3. 準強充填剤及び增量充填剤からなる群から選ばれた充填剤10～100部が存在する特許請求の範囲第1項記載の組成物。

4. 充填剤が粉碎石英である特許請求の範囲第3項記載の組成物。

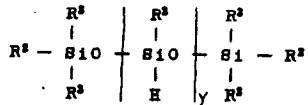
5. 水1モルあたりSiH 0.2～50モル存在する特許請求の範囲第1項記載の組成物。

6. 水が500～15,000ppm存在する特許請求の範囲第1項記載の組成物。

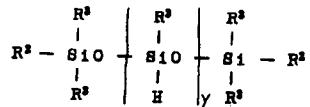
7. カーボンブラックが0.1～10部存在する特許請求の範囲第1項記載の組成物。

8. ビニル含有オルガノシクロテトラシロキサンである禁止剤が100～1,000ppm存在する特許請求の範囲第1項記載の組成物。

9. 水素化物重合体が式

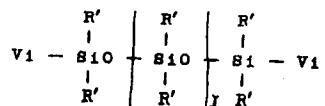


(式中、R²及びR³はメチル、フェニル、3,3,3



(式中、R²は水素、炭素原子数1～8のアルキル基、アリール基、及び炭素原子数3～8のフルオロアルキル基からなる群から選ばれ、R³は炭素原子数8までのアルキル及びアリール基から選ばれ、水素含有分は0.3～1.6重量%であり、Yは25℃の重合体粘度が5～100センチボイズとなるような値であり又水1モルあたりSiH少なくとも0.2モル存在する)で表わされる水素化物重合体1～50重量部、及び(e)白金触媒1～250ppmを混合し、そして(2)この混合物を発泡させ硬化させてエラストマー・ホームとする、ことからなる燃焼抵抗特性を具備したシリコーンホームの製造方法。

12. 基礎ビニル含有重合体が式

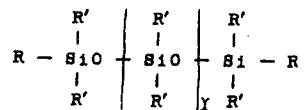


特開昭54-135865(2)

トリフルオロプロピル及びこれ等の混合物からなる群より選ばれる)で表わされる特許請求の範囲第1項記載の組成物。

10. 白金触媒が白金とビニル含有ポリシロキサンとの錯体であり実質的に塩素を含まない特許請求の範囲第1項記載の組成物。

11. (1)(a)式



(式中、R及びR'は炭素原子数1～8のアルキル基、アリール基、ビニル基及び炭素原子数3～8のフルオロアルキル基からなる群より選ばれ、重合体のビニル含有量が0.0002～3重量%でありYは25℃の重合体粘度が100～1,000,000センチボイズとなるような値である)で表わされる基礎ビニル含有重合体100重量部、(b)充填剤0～200重量部、(c)水100～15,000ppm、(d)式

(式中、R'はメチル、フェニル及び3,3,3-トリフルオロプロピルからなる群より選ばれる)で表わされる特許請求の範囲第11項記載の方法。

13. 準強充填剤及び增量充填剤から選ばれた充填剤10～100部が存在する特許請求の範囲第11項記載の方法。

14. 充填剤が粉碎石英である特許請求の範囲第13項記載の方法。

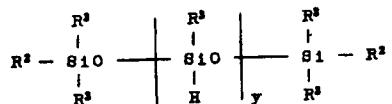
15. 水1モルあたりSiHが0.2～50モル存在する特許請求の範囲第11項記載の方法。

16. 水が500～15,000ppm存在する特許請求の範囲第11項記載の方法。

17. カーボンブラック0.1～10部存在する特許請求の範囲第11項記載の方法。

18. ビニル含有オルガノシクロテトラシロキサンである禁止剤100～1,000ppmが存在する特許請求の範囲第11項記載の方法。

19. 水素化物重合体が式

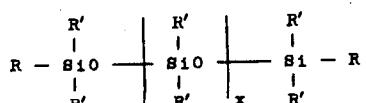


(式中、 R^3 及び R^2 がメチル、フェニル、3,3,3-トリフルオロプロピル及びこれ等の混合物からなる群より選ばれる)で表わされる特許請求の範囲第11項記載の方法。

20. 白金触媒が白金とビニル含有ポリシリコサンとの錯体であり実質的に塩素を含んでいない特許請求の範囲第11項記載の方法。

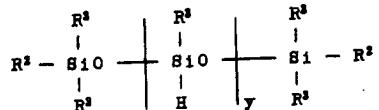
21. 工程(2)が室温で行われる特許請求の範囲第11項記載の方法。

22. (1)(a)式



(式中、 R 及び R' は炭素原子数1~8のアルキル基、アリール基、ビニル基及び炭素原子数3~8のフルオロアルキル基からなる群より選ばれ、重合体のビニル含有分は0.0002~3重量%である

りエは25℃の重合体粘度が1.00~1,000,000センチポイスとなるような値である)で表わされる基礎ビニル含有重合体、(b)充填剤0~200重量部、(c)水1.00~15,000 ppm 重量、(d)式



(式中、 R^3 は水素、炭素原子数1~8のアルキル基、アリール基及び炭素原子数3~8のフルオロアルキル基からなる群より選ばれ、 R^2 は炭素原子数8までのアルキル及びアリール基より選ばれ、水素含有分が0.3~1.6重量%であり、 H は25℃の重合体粘度が5~100センチポイスとなるような値であり、又水1モルあたり SiH 少なくとも0.2モル存在する)で表わされる水素化物重合体1~250重量部、及び(d)白金触媒1~250 ppm を混合して混合物を形成し、(2)この混合物を電気系統の周囲に施し、それから(3)この混合物を発泡させてエラストマーシリコーンホームを形成することからなる、電気系統を燃焼抵抗シリコ

ーンホーム中に封入して電気系統を火災から絶縁する方法。

23. 電気系統が原子力設備の一部である特許請求の範囲第22項記載の方法。

5 発明の詳細な説明

本発明はシリコーンホーム組成物に係わり、特に、水が新規な発泡成分である SiH -オレフイン白金触媒添加シリコーンホーム組成物に係わる。

多くのプラント及び建物の建造に於いては、火炎のときに容易に燃えないよう又仮に燃えても火炎をあまり容易に伝播しないよう、電気系統特に敏感な電気系統を絶縁するよう多くの手段が取られている。従つて、かかる電気系統に対する絶縁性材料としては高温特性を備えたシリコーンが大いに望ましい。例えば、シリコーンは炭化する傾向があつて電気系統上に保険性の灰を残し、この灰が電気絶縁であつて電気系統をなお保護しその電気的保全性を維持する。従つて、シリコーンのこうした燃焼抵抗特性は電気系統特にケーブルに対する絶縁材料としてシリコーンを大いに望ま

しくしている。このようにして、ジオルガノポリシリコサンガム、シリカ充填剤、火炎遮延添加剤例えば白金又はカーボンブラック及び使用するなら過酸化物触媒を含んでなる加熱加硫性シリコーンゴム組成物の一つの用途は電気ケーブル中の空隙を充填し火炎の場合にこのケーブルを保護することであつた。従つて、このような用途に於いては、上記の基礎組成物のみがあるいはこれに他の火炎遮延添加剤を加えたこうした加熱加硫性シリコーンゴム組成物は、硬化状態又は未硬化状態のいずれによつてもかなりの時間にわたつて2000°Fの温度までケーブルの電気的保全性を保護してゐた。

従つて、こうした燃焼抵抗性のシリコーン組成物を電気系統特に原子力発電所の電気系統に対する絶縁材料として使うことが大いに望ましかつた。こうした電気系統を封入し保護するのにコンクリートを使用できる。しかし、壁や天井中の不規則な開口にコンクリートを施すコストは極めて費用がかかる。従つて、こうした電気系統の絶

保護にシリコーンホームを使うことが望ましくなつてきた。事実、火炎遮延性シリコーンホームは電気系統の封入及び保護に対してのみならず他の種類の部分を燃焼から或る程度保護する為にも大いに望ましい。

このような火炎遮延性シリコーンホームの例は例えばModicの米国特許第3,425,967号に見られる。この特許に開示されるシリコーンホーム組成物は、ビニル連鎖停止ポリシロキサン、單官能性単位、四官能性単位及び随意成分としての二官能性シロキシ単位よりなる樹脂であるオルガノポリシロキサン共重合体、アスペスト及び纖維質のチタン酸カリウムからなる群より選ばれた無機の纖維質物質、随意成分たる微細分割無機充填剤、白金触媒、オルガノ水素ポリシロキサン及び最後に発泡剤を混ぜて相互に反応させて生成される。こうした発泡剤についてあげられている例は例えばアゾイソブチロニトリル、ジニトロソベンタメチレンテトラミン、ベンゼンスルホンヒドラジド、N,N'-ジニトロソ-N,N'-ジメチルテレフ

特開昭54-135865(4)

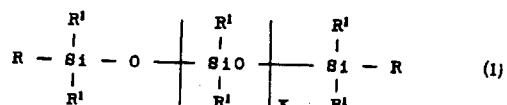
タルアミド、*p,p'*-オキシ-ビス(ベンゼンスルホンヒドラジド)、テレフタルアミド、アゾジカルボンアミド等である。こうした系は多くの面で適當ではあるが2つの主な欠点があつた。即ち、この系は複雑な発泡剤を使う必要があり、この発泡剤は系のコストを増し又高溫で発泡した。即ち、この発泡剤を活性化するには、高溫が必要とされ、従つて、外部から加熱を適用する必要がある為、既に所定の場所にある電気系統内にてその場で室温に於いてはホームが形成できなかつた。

電気系統を火炎から絶縁するのに受け入れられるシリコーンホームを製造するより最近の試みがSmithの米国特許第3,923,705号に見られる。この特許はシリコーンホームについての従来技術をいくつか検討している。この系についての欠点はシラノール含有ポリシロキサンと水素含有ポリシロキサンの反応を要するという点であつた。こうした系では、極めて活性な白金錯体触媒を使わなければ良いホームは常に生成される訳ではないことが判つた。この理由は、もし極めて活性

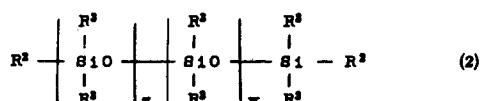
な白金錯体触媒を使わないと、水素ポリシロキサンとヒドロキシ含有ポリシロキサンとの反応速度が遅く、従つて水素の放出速度も遅く、その結果、適當な密度のホームは常に得られなかつた。従つて、ホームの種類や量は反応毎に変わり組成物のバッチ毎に変わる。そこで、高価でなく、しかも殆どの種類の白金触媒によつて製造できバッチ毎に再生可能なホームを生成するシリコーンホームを見つけることが大いに望まれた。更に、隔壁を作るのにコンクリートや石工製品を使わないと多くの建物や建物中の隔壁の建造に於いては、こうした隔壁を中空にし内部に何も入れないでおくことが普通であつた。従つて、こうした天井や、特に隔壁を中空にしておくことが特にオフィス用の建物では普通とされていた。従つて従来から、こうした隔壁や天井にシリコーン組成物を熱絶縁材として特に重要なものとして燃焼抵抗材として使うことが今までに提案されていた。ここに、殆ど^ノタイプの白金触媒によつてバッチ毎に良質の^{著者}ホームに室温で発泡でき高価でないシリコーンホ

ームが大いに望ましい。こうしたシリコーンホームは建物内での隔壁の建造に際し隔壁中に燃焼抵抗性の材料として、又建物の天井中に絶縁材として使うともできる。

本発明によつて提供される燃焼抵抗物質として有用なシリコーンホーム組成物は(a)式



(式中、R及びR¹は炭素原子数1~8のアルキル基、アリール基、ビニル基及び炭素原子数3~8のフルオロアルキル基からなる群から選ばれ、該重合体中にはビニルが0.002~3重量%含まれ(は該重合体の25%の粘度が100~1,000,000センチボイスとなるような値である)で表わされる基硬ビニル含有重合体100重量部、(b)充填剤0~200重量部、(c)水100ppm乃至1.5重量部、(d)式



(式中、 R^2 は水素、炭素原子数1～8のアルキル基、アリール基及び炭素原子数3～8のフルオロアルキル基からなる群から選ばれ、 R^3 は炭素原子数8までのアルキル基及びアリール基より選ばれ、水素含有分は0.3～1.6重量%でありそして x 及び y は該重合体の25℃の粘度が5～100センチポイスとなるような値であつて水1モルあたり SiH が少なくとも0.2モルある)で表わされる水素化物重合体1～5.0重量部、及び(0)白金触媒1～250 ppmを含んでなる。本発明の方法には殆んどのタイプの白金触媒が使用でき、特に白金錯体の一つ例えば白金オレフイン錯体が使われる。最も好ましい触媒は白金とビニル含有ポリシロキサンの白金錯体である。最も好ましくはこうした白金錯体には塩素分が実質的に含まれていない。こうした触媒は極めて効率がよくビニル含有基礎ポリシロキサン重合体を非常に速い速度で水素化

物含有ポリシロキサンと反応させて水素を放出させて本発明方法に於いて良質なホームを形成するので望ましい。しかし、既述したように、他の白金錯体も本発明の範囲内で適当なホームをもたらす。従つて、本発明は最も好ましい白金錯体触媒に限定されない。

基礎ビニル含有重合体が単にビニル末端単位のみを含んでいるのが好ましいが、連鎖単位上にも幾分ビニルを含んでいてもよい。又、連鎖上にのみビニルが存在する重合体をビニル含有基礎重合体として使うこともできる。しかし、本発明の方法に於いては組成物中にあつてこうした重合体は好ましさの点で劣る。本発明の方法では充填剤も使用できる。充填剤は組成物の火炎遮延性を改善する。更に、他の火炎遮延添加剤例えばカーボンプラックを組成物に使つて本発明の組成物の燃焼抵抗性を増大できる。水素化物重合体については、適当なホームを生成する為にはかかる水素化物重合体には重合体鎖上に水素原子が含まれている必要がある。しかし、水素化物重合体は末端

ケイ素原子上に水素を有してもよい。即ち、該重合体に水素末端単位が含まれていてもよい。しかし、水素末端単位のみを有し重合体鎖上には水素を含まない場合には水素化物重合体は架橋剤として使用できない。次ぎに、本発明の組成物並びに方法にあつては、適当なホームをもたらすのに十分な水素を放出する為には、水素化物含有ポリシロキサン架橋剤中に水1モルあたり少なくとも0.2モルの水素が存在する必要がある。最後に、この組成物を用いて、諸成分を単に混合しこれ等を反応させてホームを形成する。諸成分を混合すると、諸成分は直ちに互いに反応して水素を放出して適当なシリコーンホームを形成し、硬化してシリコーンエラストマーホームとなる。しかし、本発明の方法は加熱を必要とせず室温で行うことができる。熱を加えれば、勿論、反応は非常に速い速度で進む。従つて、本発明のシリコーンホームは建物中その場にて室温で形成でき、諸成分を単に混ぜ合わせてからシリコーンホームでの充填が望まれる隔壁受容体即ち割れ目に注ぎ込まれ、

得られる混合物は発泡してシリコーンエラストマーホームに硬化するが、その際の初期硬化時間は10秒程度であり最終硬化は数分から数時間の時間に起る。望まれるなら、こうした組成物中に隨意に例えばビニル含有環式ポリシロキサンの如き温和な禁止剤を含ませてもよい。封鎖体の内部にてシリコーンホームを生成するのが望れる場合に適用する為には、こうした禁止剤によつて混合物に十分なポットライフを与え、次いで禁止剤が存在しない場合よりも速い速度にて系を室温にて硬化する。熱を加えると系のシリコーンホームの形成はづつと速くなる。禁止剤が混合物中に存在すると特に速い。本発明の組成物は封鎖体又は封型内に入れてホームをシリコーンエラストマーホームの形状ブロックに形成することもできる。本発明のシリコーンホームの形成方法の使用については当業者に合わせて変えることができる。

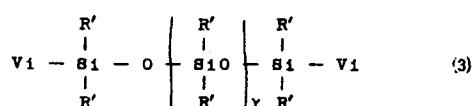
基礎ビニル含有重合体は既述の式(1)を有する。こうした式中にあつて、 R^1 及び R^2 は炭化水素及びハロゲン化炭化水素基より選ぶことができ、但し、

該重合体中にはビニル置換基が0.0002~3重量%存在する。このビニル置換基は25℃での重合体粘度が1.00~1,000,000センチポイズとなるよう存在する必要がある。従つて、こうした炭化水素基及びハロゲン化炭化水素基はアルキル基例えはメチル、エチル、プロピル等、シクロアルキル基例えはシクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル等、单核アリール基例えはフェニル、メチルフェニル、エチルフェニル等、アルケニル基例えはビニル、アリル等から選ぶことができ、より好ましくは、ビニル及びジオルガノポリシロキサン重合体にとつて良く知られた他の置換基である。R及びR'は炭素原子数1~8のアルキル基、アリール基例えはフェニル、ビニル基、ハロゲン化炭化水素基例えは炭素原子数3~8のフルオロアルキル基例えは3,3,3-トリフルオロプロピルからなる群より選ばれる。最も好ましくは、R及びR'はメチル、フェニル、ビニル及び3,3,3-トリフルオロプロピル基より選ばれ重合体には前記のビニル置換基が含まれている。勿論、

重合体の好ましい粘度範囲は少し限定されて25℃で2500~250,000センチポイズの範囲であり、好ましいビニル濃度は重合体の0.0002~0.1重量%である。広範囲のビニル濃度を有する重合体が本発明で働くが、より限定されたビニル濃度によつても反応が可能でこの場合反応はあまり遅くなく本発明の記述によれば十分なる適当な速度で進み重合体中に適当な架橋を可能にし硬化シリコーンエラストマーホームをもたらす。認められるように、粘度の好ましい範囲については、シリコーンホーム形成前のビニル混合組成物の粘度はあまり高くないのが好ましく、さもないと組成物の取扱いや注入が難しくなる。従つて、本発明の組成物調製に際してはビニル含有重合体に対しての粘度が低い程好ましい。従つて、上記記述によれば、基礎ビニル含有重合体の粘度が25℃で1.000~250,000センチポイズなのが好ましく2500~100,000センチポイズなのが更に好ましい。基礎ビニル含有重合体の粘度が低く保持されると、全組成物の粘度も粘度の高い

基礎ビニル含有重合体の場合よりも低くなり、従つて、組成物の全混合物粘度も低くなり、これによつて、組成物の取扱いがより容易となりシリコーンホームを形成することが望まれる開口中への注入もより容易となる。

基礎ビニル含有重合体に対する好ましい式は次のとおりである。



ここでR'はメチル、フェニル、3,3,3-トリフルオロプロピル及びこれ等の混合物からなる群より選ばれる。本発明の基礎ビニル含有重合体の最も好ましい形態にあつては、上記式(3)にあるように、ビニル基がシロキシ末端単位にのみあるのが好ましい。しかし、ビニル単位が重合体連鎖中のシロキシ単位にのみある重合体を使うこともできる。従つて、ビニル単位がシロキサン連鎖上にのみあつて重合体中にビニル終端単位のないシリコーンホームが製造できる。しかし、こうした基礎ビニ

ル含有重合体では、ビニル末端シロキシ単位を含んだビニル含有重合体によつてもたらされるシリコーンホーム程良い物性のホームはもたらされない。本発明の別のより好ましい具体例では、ビニル基が重合体鎖の末端位置と重合体連鎖中のシロキシ単位上の両方にある重合体を基礎ビニル含有重合体として使用できる。こうした重合体は適当なシリコーンエラストマーホームをもたらすが、このようなホームは本発明の方法に使うのに最も好ましい重合体である上記式(3)のビニル終端基礎重合体を使つたときほど望ましくなくそれほど良い物性を持たない。こうしたビニル含有重合体は当業界で周知であり周知の方法によつて製造できる。

非フッ素化重合体に関しては、このようないくつかの重合体の生成するには、適当なジオルガノシクロロシランを水中で加水分解し、次いで高温にてアルカリ金属水酸化物好ましくはKOHによつて水解物をクラッキングにかけて環式テトラシロキサン(又はフッ素化重合体の場合には環式ト

リシロキサン)を塔頂より選択的に蒸留し、この環式テトラシロキサンを取つて、少量の水酸化カリウム又適当な連鎖停止剤の存在下に於いて高温即ち150℃以上の温度で平衡化させればよい。例えば、式(3)の重合体を生成するには、ジビニルテトラオルガノジシロキサン連鎖停止剤例えばジビニルテトラメチルジシロキサン連鎖停止剤を適当量使用する必要がある。得られた混合物を150℃を越える温度で加熱し環式テトラシロキサンのほぼ85重量%が望みの粘度の線状重合体に転換されるまで平衡させる。この時点で、混合物を冷却し、アルカリ金属水酸化物を適当な温と酸例えば磷酸で中和し、未反応環状物を排出させて望みのビニル含有重合体を残留させる。適当なビニル含有環式テトラシロキサンを平衡させて、式(3)のものだけでなしに重合体鎖中にビニルを有するものも適当なビニル含有重合体として得られる。こうしたビニル含有重合体の製造についての更に詳しいことが前記のModicの米国特許第3425967号に見られる。

本発明の組成物中の第2の好ましいが真に必要とされない成分は0~200重量部の充填剤であり、この充填剤は增量充填剤又は補強充填剤のいずれでもよい。增量充填剤が好ましく、補強充填剤例えばフュームドシリカや沈降シリカは任意の濃度で組成物中に入れられると組成物の粘度を不適に増大し、取扱いや注入が難しくなる。しかし、フュームドシリカ及び沈降シリカは、組成物から形成されるシリコーンエラストマーの物性、即ち、引張強さ並びに引裂き強さを増す利点がある。従つて、本発明のより好ましい具体例では、ビニル含有基礎重合体100部に基づき10~100部の充填剤が使われる。本発明に示した諸成分の濃度は全て基礎ビニル含有重合体100部に基づいている。従つて、補強充填剤及び增量充填剤からなる群から選ばれ、より好ましくは增量充填剤の充填剤が、好ましい具体例にあつては、10~100部使われる。本発明の組成物中に使用でき未硬化組成物の粘度を過度に増大しないよう好ましい增量充填剤は粉碎石英であ

る。粉碎石英には更に別の利点があつて、組成物から生成される硬化シリコーンホームの燃焼抵抗特性を更る程度増大する。本発明の組成物中に使用できる外の增量充填剤は例えば、二酸化チタン、リトボン、酸化亜鉛、ケイ酸ジルコニウム、シリカエーロゲル、酸化鉄、ケイソウ土、炭酸カルシウム、ガラス繊維、酸化マグネシウム、酸化クロム、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウム、バーミュライト、煅焼粘土、カーボン、グラファイト等である。

フュームドシリカ及び沈降シリカの如き補強充填剤を使う場合には、組成物中の粘度の増大を出来るだけ低く維持する為には、こうした充填剤、更には增量充填剤ですら例えば環式ポリシロキサンかシラザンで処理できる。例えば環式ポリシロキサンによつてシリカ充填剤を処理することとはLucasの米国特許第2938009号に開示されている。こうした方法は、しかし、補強充填剤を処理する一つの方法にすぎず、他の試剤による他の方法も当業界で利用できる。

補強充填剤を処理する別の方法が例えばBrownの米国特許第3024126号、Smithの米国特許第3635743号及びBeersの米国特許第38357878号に見られる。こうした成分例えば環式ポリシロキサンも增量充填剤例えば粉碎石英の処理に使うと幾分の利点があり、こうした処理によつて增量充填剤によつて生ずる粘度の増大が緩和される。しかし、既述したように、本発明のシリコーンホームの生成に使うのに最も好ましい充填剤は粉碎石英である。石英は組成物の燃焼抵抗特性を高め並びに最終の硬化シリコーンホームにいくつかの向上した物性を付与する。

本発明の組成物中に第3の成分として使うのに好ましいのは、ビニル含有重合体100部に基づき100ppmから1.5重量部の水である。水の使用量が100ppm未満だと、適当に組成物を発泡するのに十分な水素が生じない。本発明の組成物にあつては、水が発泡剤である。水を使う利点は、毒性がなく、基本の81E-オレフイン白金触媒添加組成物から形成されたシリコーンホーム

の実際の硬化に加わり放出される蒸気は水素のみであり、そして種々の白金触媒と作用する。本発明のより好ましい具体例では全組成物の 500 ~ 1,500 ppm の水が使われる。これは組成物を適当に発泡させるのに発泡剤としては適当量の水であつて、放出される水素は多すぎることもなく少なすぎることもなく適当なホームが生成される。従つて、水 1 モルあたり SiH 0.2 ~ 5.0 モルを使うべきである。SiH 対水のモル比の好ましい範囲は、水 1 モルに対し SiH 1 モル乃至 5 モルである。この好ましい範囲内に於いて、水素は好ましい量にて放出されて望みのシリコーンホームを生成し、水素の放出も多すぎることもなく望みの低密度シリコーンホームを生成するのに十分な水素が放出される。シリコーンホームは密度が低い程望ましく、これは、ホームを生成する為に使われるシリコーン物質が少なくてすみ、従つて、ホームはより安くなる。低密度ホームのこうした製造に於いて守るべき唯一の警告事項はホーム中に存在するシリコーン物質が不十分だとホーム中に大きな弊

がでてホームの物理的強度が十分でなく望ましくないことである。水と反応するのに必要な量より過剰な他の水素化物重合体は白金触媒の存在下で基礎ビニル含有重合体のビニル基に付加してビニル含有重合体を架橋しシリコーンホームを形成する。発泡剤としての水の利点はコストがかからず毒性の煙霧を放出しないことである。

本発明の組成物に必要な第 4 の成分は式(2)の水素化物ポリシロキサンであり、これは 1 ~ 50 重量部存在する必要があり、ここに α は水素、炭素原子数 1 ~ 8 のアルキル基、アリール基及び炭素原子数 3 ~ 8 のフルオロアルキル基からなる群より選ばれ、 β は炭素原子数 8 までのアルキル及びアリール基から選ばれ、水素化物重合体の水素含有分は 0.3 ~ 1.6 重量 % であり α 及び β の値は 25 ℃ の重合体粘度が 5 ~ 100 センチポイズとなるような範囲にある。水と水素化物重合体のモル濃度は上記に論じたが、この濃度限度は望ましいホームを生成する為に遵守される必要がある。別の制限事項は水素化物ポリシロキサン重合体の

水素含有分が 0.3 ~ 1.6 重量 % であることである。この制限は必ず満されねばならず、さもないと、水と反応して水素を放出し、又ビニル含有ポリシロキサンのビニル分子と反応して架橋し硬化シリコーンホームを形成するのに十分な水素分子が水素化物重合体中に含まれないとなる。重合体中の水素化物が十分でなく即ち 0.3 重量 % の下限を下回ると、ビニル含有重合体を架橋するのに十分な水素が重合体中になくなる。従つて、かかる重合体の水素含有分は、水素ポリシロキサン架橋剤 1 モルに対する水のモル量として厳格に守られる必要がある。粘度は極めて重要であり γ は 25 ℃ の重合体粘度が 5 ~ 100 センチポイズより好ましくは 5 ~ 40 センチポイズである。これより高い粘度従つて分子量の水素化物含有ポリシロキサンが使用できるが、しかし、こうした重合体は本発明に使うのに適当な水素化物含有分で得ることも利用することも難しい。その訳は本発明に開示するところに従つて本発明の反応が進むためには、式(3)の水素化物重合体のシロキサン鎖上に水

素を含むことが必要である。水素原子が末端シロキシ単位上に含まれていてもよいが、本発明の反応が進行する為には重合体連鎖上に水素原子を含んでいる必要がある。水素化物重合体の重合体連鎖中に水素原子がないと、適当なシリコーンホームは得られない。従つて、本発明の組成物中に於いては、末端シロキシ単位上にのみ水素原子を有する水素化物重合体はシリコーンホームを形成する所を常に選ぶべく動かない。

上記のとおりそして上記に限定したように、 α は通常ポリシロキサン重合体に係わる、好ましくは脂肪族不飽和基以外の、任意の炭化水素基及びハロゲン化炭化水素基、及び水素よりなる群より選ばれる。従つて、 α 基は好ましくはアルキル基例えはメチル、エチル、プロピル、シクロアルキル基例えはシクロヘキシル、シクロヘプチル等、单核アリール基例えはフェニル、メチルフェニル、エチルフェニル等、ハロゲン化炭化水素基例えはフルオロアルキル基例えは 3,3-トリフルオロプロピル等から選ぶことができる。更に好ましく

くは、R基は水素、炭素原子数1～8のアルキル基、炭素原子数6～8のアリール基及び炭素原子数3～8のフルオロアルキル基からなる群より選ばれ、最も好ましくは、Rはメチル、フェニル及び3,3-トリフルオロプロピル基から選ばれる。R基は炭素原子数8までのアルキル基及びアリール基から選ばれる。ビニル含有重合体には何等水素置換基が含まれず式(2)の水素化物ポリシロキサン重合体中にはビニル又は脂肪族不飽和置換基がないのが望ましい。上記式(1)の基礎ビニル含有重合体100部あたり式(2)の水素化物ポリシロキサン架橋剤が1～50重量部使われるのが好ましい。非フッ素化水素置換ポリシロキサン重合体の製造は前記のビニル含有重合体の製造より大部簡単である。こうした低粘度水素化物置換ポリシロキサン重合体は基本的には、水素化物置換されているか又はいない適当量の連鎖停止剤を用いて、適当な水素化物置換ジクロロシランとジオルガノジクロロシランとを加水分解して得られる。式(1)のビニル含有重合体の製造並びに水素化物重合体の製造

のいずれにあつても、適当な置換連鎖停止剤は任意のジシロキサン、トリシロキサン又は低分子量線状重合体でよい。水素化物ポリシロキサン重合体の製造に際する加水分解反応に関しては、連鎖停止剤として適当な置換基を有する单官能性シラン、例えば、水素ジメチルクロロシラン、トリメチルクロロシラン、3,3-トリフルオロプロピルジメチルクロロシランが使われる。従つて、適当な置換基を有するクロロシランの如き連鎖停止剤を用いて式(2)の低粘度低分子量の水素化物ポリシロキサン重合体の架橋剤を形成できる。又、適当な連鎖停止剤を使い、非常に温和な酸触媒例えば前記のFiltrolの如き酸活性化粘土により適当な環式テトラシロキサンを平衡させてこうした低分子量重合体を形成することもできる。高温で酸触媒を用いて行われるこうした平衡法に於いては、これを好ましくは90℃以上より好ましくは100℃以上の温度で行い、環式テトラシロキサンを平衡させ、この環式テトラシロキサンの約85%を線状重合体に転換し、それから、酸触媒を沪過し

て除き、環状物を排出させて望みの線状重合体を与える。

フッ素化重合体については、これより若干異なる方法を用いて製造される。式(1)のビニル含有基礎重合体の場合には、適当なフッ素化環式テトラシロキサンを、或る種の塩基性触媒例えば水酸化セシウム、カリウムシラノレートの存在下に於いて、約90℃若しくは若干これを上回る温度で連鎖停止剤と共に平衡化させ、25℃で少なくも1,000,000センチポイズまでの粘度を有する線状重合体を50～60%の転換率にて生成し、次いでこの触媒を温和な酸で中和し環状物を排気してフッ素化重合体を得る。フッ素化環式テトラシロキサンを得るには、適当なフッ素化ジクロロシランを加水分解し、次いで水解物をKOHでクラッキングしできるだけ多量の純粋なテトラシロキサンを得る。しかし、こうしたフッ素化重合体、即ち、フッ素置換を受けた式(1)のビニル含有ポリシロキサン重合体を製造する別の好ましい方法は、小解物をKOHでクラッキングし、フッ素化環式テ

トラシロキサンより多量に生成されるフッ素化環式トリシロキサンを塔頂より選択的に注意深く分留して蒸留する。フッ素化環式テトラシロキサンは、アルカリ金属水酸化物触媒によつて平衡させると、高粘度又は低粘度のフッ素置換重合体に転換される。又、こうした環式トリシロキサンも温和な塩基性触媒の存在下にて平衡化でき、フルオロ置換線状流体、即ち、25℃での粘度が1000～10,000センチポイズあるいはそれ以下の粘度をした物質が形成できる。SiH-オレフイン付加反応に使われるこうしたフッ素置換重合体の製造に関する更に詳しい点についてはJeramの米国特許第4041010号に見られる。本発明の目的にとつては、式(2)の範囲に入るフッ素置換水素化物ポリシロキサン重合体の生成が望まれるなら、適当なフルオロ置換クロロシランの直接加水分解によつて得ることができる。

最後に、本発明の方法にあつては、白金触媒が一般に1～250ppmより好ましくは1～200ppm使われる。本発明の方法に於いては、安定化

された白金錯体を使うと、諸成分中への分散がずっと容易となり、従つて、反応もより速くなる。この SiH - オレフィン付加反応に対しても多くの種類の白金化合物が知られており、こうした多くの白金触媒が本発明の反応にも使用できる。特に光学的清澄性が必要とされるときに好ましい白金触媒は本発明の反応混合物中に可溶な白金化合物触媒である。この白金化合物は Ashby の米国特許第 3,159,601 号に記載されているように式 $(\text{PtCl}_2 \cdot \text{オレフィン})_2$ 及び $\text{H}(\text{PtCl}_2 \cdot \text{オレフィン})$ を有する化合物から選ぶことができる。上記 2 式に示されたオレフィンは殆んどどのタイプのオレフィンでもよいが、好ましくは、炭素原子数 2 ~ 8 のアルケニレン、炭素原子数 5 ~ 7 のシクロアルケニレン又はステレンである。上記式にあつて使用しうる特定のオレフィンはエチレン、プロピレン、ブチレンの種々の異性体、オクチレン、シクロヘキサン、シクロヘキセン、シクロヘプテン等である。本発明の組成物に使用しうる更に別の白金含有物質は Ashby の米国特許第 3,155

9,662 に記載の塩化白金シクロプロパン錯体 $(\text{PtCl}_2 \cdot \text{C}_3\text{H}_5)_2$ である。更に別の白金含有物質は、Lamoreaux の米国特許第 3,220,972 号に記載されている如き、塩化白金酸と、白金 1 モルあたり 2 モルまでのアルコール、エーテル、アルデヒド及びこれ等の混合物からなる群より選ばれた一員とより形成された錯体である。白金触媒としてだけでなく火炎遮延添加剂としても使わされる好ましい白金化合物は Karstedt の米国特許第 3,775,452 号に記載されたものである。一般的に言つて、この種の白金錯体はエタノール溶液中で重炭酸ナトリウムの存在下で、4 モルの水和水を含んだ塩化白金酸をテトラメチルテトラビニルシクロシロキサンと反応させて形成される。既述したとおり、多くの種類の白金触媒がシリコーンホームを生成する本発明の方法に使用でき、本発明の組成物は従来技術の組成物の場合のように特定のタイプの白金触媒に対して敏感ではない。しかし、好ましい本発明での白金触媒は前記 Lamoreaux の特許の触媒か Karstedt の特許の触

媒である。本発明の範囲内にあつて好ましい触媒の一つである Karstedt の白金触媒は、アルコール及び混和な塩基例えば重炭酸ナトリウムの存在下で塩化白金酸をビニル含有シクロテトラシロキサンかビニル含有低分子量ポリシロキサンと反応させて形成され、実質的に塩素を含まない。こうした触媒は反応性であつて本発明の組成物に有利に使用できる。本発明の範囲内に入る白金触媒例えば Karstedt の白金錯体触媒の利点は非常に反応性であることであり、外のタイプの白金触媒を使う場合よりも、ホームが早い速度で形成され、水素ガスが早い速度で放出されその結果、望みの低密度がより早い速度で形成される。塩化白金酸とビニル含有シロキサン物質との間に形成される白金錯体は塩素を含んでいるか否かに拘らず、本発明方法にあつて組成物中に触媒として使用することもできる。しかし、ビニル含有シロキサンを塩化白金酸と反応して得られ塩素含有分が実質的に低下された白金錯体触媒は異つた特性を有する触媒であつて、本発明のシリコーンホームの製造

により有利に使用される。

最後に、本発明の組成物の低密度シリコーンホームは幾分燃焼抵抗がある。本発明のシリコーンホームの燃焼抵抗向上させるには、かかる特性を得るべく別の燃焼抵抗添加剤を組成物に添加しうる。例えば、式 (1) の基礎ビニル含有重合体 100 部に対し、カーボンプラック好ましくは残留硫黄分の低いカーボンプラック 0.1 ~ 1.0 部を添加しうる。残留硫黄分の低いこうしたカーボンプラックをこうした組成物に加えると最も良の火炎抵抗特性が得られる。より好ましくは、基礎ビニル含有重合体 100 部あたり低残留硫黄分のカーボンプラック 0.5 ~ 2 部を使用できる。カーボンプラックを 2 部より更に使つても燃焼抵抗特性は増しても大したことではない。従つて、組成物に有利な燃焼抵抗特性を付与する為に本発明の組成物に使われるカーボンプラックの好ましい範囲はカーボンプラック 0.5 ~ 2 部である。低残留硫黄分のカーボンプラック 0.2 部でも組成物に或る程度の燃焼抵抗特性が付与されるが、より望ましい燃

焼煮抵抗特性を得るには0.5部の濃度で使うのが望ましい。他の周知の焼煮抵抗添加剤が本発明のシリコーンホームの基本生成反応を阻害せず本発明の組成物のシリコーンエラストマーを形成する際の白金触媒即ち81H-オレフイン白金触媒反応を抑制し毒化しない限りは、これを組成物に加えて本発明組成物のシリコーンホームの焼煮抵抗特性を更に改善しうる。

最後に、本発明の組成物を生成する為、カーボンプラックそしてもし使うなら充填剤をビニル含有重合体に導入し、次いで白金触媒をビニル含有重合体か水素化物ポリシロキサン架橋剤のいずれかと混合する。白金触媒はビニル含有重合体中に入れるのが好ましい。水はビニル含有重合体に加えても、水素化物ポリシロキサンに入れてよい。しかし、同じく、ビニル含有基礎重合体の方が多く從つて水はビニル含有重合体に導入した方が組成物中への導入がより容易となるので好ましい。又、水は反応開始直前に組成物に加えてよい。しかし、二成分系とするため、白金触媒を含まない

水素化物重合体をビニル含有基礎重合体とは別にして包装するのが有利である。使用者がシリコーンホームを形成するのを望むときには、水素化物ポリシロキサンを水及び白金触媒を含んだビニル含有重合体中に急速に混ぜ込んでも、混合時に水を加えてもよく、組成物は望みの空所中に注入しシリコーンホームに形成させる。次いで組成物は硬化して水素を放出し、ビニル含有基礎重合体が白金触媒の存在下で水素ポリシロキサンと反応して硬化することによりシリコーンホームが形成される。

こうした方法は多くの目的にとつて有利だが、硬化前の混合組成物にある程度の可使寿命即ちポットライフをもたせるのが時たま望まれる。従つて、こうした目的には禁止剤を使うのが普通である。そこで、本発明の組成物には、禁止剤であるビニル含有環式テトラシロキサン例えばテトラメチルテトラビニルシクロポリシロキサンが全組成物に基づき少なくとも200 ppm使うのが望ましい。この化合物を組成物に加えると組成物に幾分

の可使寿命即ちポットライフが与えられる。より好ましくは、室温で5~20分の可使寿命を組成物に与えるには、全組成物に基づき100 ppm~10000 ppmの濃度でこうしたビニル含有環式テトラシロキサンが組成物に加えられる。こうした抑制剤の量がこれより少ないと室温での組成物の可使寿命は認めうる程増大せず、又組成物の10000 ppmより多く禁止剤を使つてもよいがその必要はない。前記の濃度でビニル含有環式テトラシロキサンを加えると殆どの用途に対して本発明の組成物に所望量の可使寿命が付与される。既述のとおり、本発明の組成物は弱い禁止剤の存在なしで使用できる。二成分を混合すると、組成物は直ちに硬化し始め、水素を放出してシリコーンホームを生成する。

既述のとおり、禁止剤はいずれの成分中に存在してもよい。シリコーンホームの調製に関して必要なことは、水がまだ加えられていないなら、適量の水を加え、二成分を完全に混合し、それから組成物を適当な型又は鉢型に施こし、組成物

を発泡させてシリコーンホームとする。二成分又は二包装物を調製する際に払う必要のある注意事項は水素含有ポリシロキサン架橋剤を白金触媒含有基礎成分とは別個の成分中に包装することであり、他の諸成分を包入すべき成分をいずれとするかは調製の望まれる特定の二成分系によつて決まる。

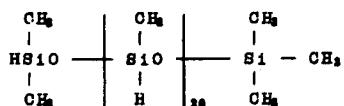
又、上記式(1)、(2)及び(3)中の α 、 β は式(1)、(2)及び(3)の重合体が既述の所望の一般的及び特定の粘度を有するような範囲の整数であり、即ち、式(1)及び(3)の α は基礎ビニル含有重合体が一般的には25℃で100~1,000,000センチボイズより好ましくは2500~100,000センチボイズの粘度を有するような値であり、又水素化物ポリシロキサン架橋剤を示す式(2)中の β は25℃の重合体粘度が一般に5~100センチボイズ、好ましくは5~50センチボイズ特に5~40センチボイズとなるような範囲の値である。

以下、本発明の実施を示めす目的として実施例を示めす。これ等実施例は本発明を限定したり

その範囲を定めたりする目的では与えられていない。部は全て重量による。

実施例 1

25°Cで3500センチポイスの粘度を有し0.0014重量%のビニル含有分を有するビニル終端ジメチルポリシロキサン重合体2.0部に、水2滴(0.05部)とテトラメチルテトラビニル環式テトラシロキサン2滴を加えた。この混合物に、既述のKarstedtの白金触媒の形をした白金20ppmを加えた。この組成物に残留硫黄分の低いカーボンプラック1部を含むプラスチックマスター パチ2部を加えた。この基本混合物を硬化し発泡する為に、式



を有し25°Cの粘度20センチポイス、水素含有分1.5重量%の水素ポリシロキサンを、上記混合物1.00部に1.0部加えた。約30秒混合後、触媒添加混合物は発泡し始めゲル化した。ホー

ムの膨張は2分以内に完了し、1時間後には完全に硬化した。硬化したホームをブンゼンバーナの炎にさらすと、白熱したが火炎を取り除くと燃焼は維持されなかつた。本発明の組成物及び方法では、2成分を混合するやいなやそして存在する禁止剤の効果が消えるやいなや、水素ポリシロキサンがビニル含有ポリシロキサンと反応してシリコーンホームを硬化し形成する。禁止剤が存在しないと直ちに起るシリコーンエラストマーホームを形成する初期の反応が進行後、最終硬化の為に1~12時間経過させると最終の硬化シリコーンエラストマーホームが得られる。

実施例 2

25°Cで3500センチポイスの粘度を有しビニルジメチルシロキシ末端停止ポリジメチルシロキサンをとり、これにKarstedt触媒の形態の白金50ppmを加えて組成物△を形成した。以下の表に示されるように下記の諸成分を表記の量にて組成物△に加えた。

組成物 B ... 水

組成物 C ... メチルビニルシクロテトラシリコーン

組成物 D ... ケイ素結合水素含有分1.5%のトリメチルシロキシ末端停止ポリメチル水素シロキサン

表 1

組成物	A	B	C	D
1	30	0.03	0.04	0.5
2	30	0.03	0.04	1.0
3	60	0.03	0.04	1.0
4	90	0.03	0.04	1.0
5	120	0.03	0.04	1.0

上記表中の組成物全ては数分内にホームを生成した。

実施例 3

25°Cの粘度70000センチポイスのビニルメチルシロキシ末端停止ポリジメチルシロキサンにKarstedt触媒の白金25ppmを加えた。この70000センチポイスのビニル重合体1.00部に水0.05部とメチルビニル環状物0.04部を

加えた。次いで、実施例2の組成物D5部を上記のものに加えたところ、直ちに水素ガスが発生された。この混合物は発泡し始め非常に微細なセル組織のホームを生成した。このホームのセル(細胞)寸法は25°Cで3500センチポイスの低粘度ビニル重合体を使って作つたホームよりもづつと微細であつた。

実施例 4

25°Cで380センチポイスの粘度を有するビニルジメチル末端停止ポリシロキサン1.05部、1.0ミクロンのα-石英2.4部、カーボンプラック0.1部、及びLamoreauxの特許に定義され白金50ppmを与えるのに十分な量の白金触媒を配合して混合物を調製した。この混合物に、水1滴(0.028部)及びメチルビニルシクロテトラシリコーン0.03部を加えた。次いで、実施例2の組成物D1部を加えたところ45秒混合後にホームが形成し始めた。得られたホームの比重は0.4であり火災延延性であつた。その限定酸素指数(LOI)は33.0であつた。